

遷移金属化合物を用いた創エネルギー・蓄エネルギー材料の開発

Development of transition-metal-based materials for energy-generation and energy-storage technologies

電子情報科学専攻 環境エネルギー材料創成講座 小野 陽子

(主任指導教員：高橋 和枝, 指導教員：林 政彦)

In order to achieve a low-carbon society preventing global warming, the promotion of natural energy and energy saving are essential. Therefore both energy generation and energy storage technology are important for stable energy supply. In this study, rhenium complexes as photocatalysts to convert CO₂ into chemical fuels as energy generation technology and a new electrode material for sodium-ion battery as energy storage technology were investigated.

As a photocatalyst to convert CO₂ to CO, we synthesized a novel rhenium complex, Re(btp)(CO)₃Cl with a widely π -conjugated bathophenanthroline (btp) ligand, and CO production properties were investigated in a CO₂-saturated DMF-triethanolamine solution. The CO production capacity was enhanced to 8.73 mol/cat-mol-2h, which was seven times higher than conventional Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine) catalyst. Moreover, four different rhenium complexes, Re(bpy-R)(CO)₃Cl (R = H, CH₃, COOH, or CN), were synthesized and the effect of substituent groups (Rs) on the CO production properties were investigated. The conversion efficiencies of CO₂ to CO were subjected to be effected by the introduced substituent groups in the bpy moieties. The ability of Re(bpy-R)(CO)₃Cl (R = H or CH₃ or COOH) to produce CO has a linear relationship to molar absorption coefficients of rhenium complexes at the irradiated light wavelength.

As a positive electrode material for sodium-ion battery, charge/discharge properties of NaCuO₂ in a Na/NaCuO₂ cell were evaluated in three voltage ranges of 0.75 - 3.0, 1.7 - 4.2 and 0.75 - 4.2 V. It was found that charge/discharge properties and cycling-induced new products of NaCuO₂ electrode depend on the voltage ranges. In the voltage range of 0.75 - 4.2 V, NaCuO₂ showed reversible capacity of 190 mAh/g after tenth cycles with an average voltage of 2.5 V vs. Na/Na⁺. The results of ex-situ XRD analysis of NaCuO₂ electrode at various charged/discharge stages revealed that NaCuO₂ is converted to NaCuO after the second cycles and then reversible structural changes proceed between NaCuO and CuO.

1. 研究背景および目的

1.1. 研究背景

気候変動に関する政府間パネルの第4次評価報告書によると、地球温暖化の主因はCO₂濃度の増加であり、CO₂の排出源は人間による化石燃料の使用が主であるとされている[1]。このため、CO₂を排出しない再生可能な太陽光、風力、水力、等の自然エネルギーの利用の必要性が高まっている。しかしながら、自然エネルギーは時間的変動を伴うのみならず、世界規模で偏在しているという問題がある。従って、自然エネルギーを導入した低炭素社会を実現するためには、貯蔵したエネルギーとの連携が不可欠である。

Fig. 1 に低炭素社会の実現像における本研究の役割を示した。本研究では、貯蔵可能なエネルギーの1つである化学エネルギーに着目し、CO₂を還元し化学燃料へ変換する光触媒材料（創エネルギー材料）と、化学エネルギーを蓄える二次電池材料（蓄エネルギー材料）について検討した。複数の価数状態をとりやすい遷移金属化合物は、一般的に、触媒反応や電池反応における酸化還元反応に対して高い活性を有することから、遷移金属を含有した錯体や酸化物を研究対象の材料として選択した。

1.2. 創エネルギー材料; CO₂ 還元光触媒材料の課題と目的

地球温暖化の主因であるCO₂を、太陽エネルギーを利用してCO、CH₃OH、CH₄等の有用な化学燃料へ変換（還元）する材料として、光触媒が特に注目されている[2]。CO₂を還元する光触媒として有機金属錯体や半導体があげられるが、有機金属錯体は半導体と比較して様々な機能を有する材料設計が可能であるというメリットがあり、ReやRu等のd⁶型遷移金属を中心金属に用いた錯体が報告されてきた。中でも、ビピリジンを配位子に有するRe錯体 [Re(bpy); Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine)]は、光触媒機能と光増感機能を併せ持ち、光励起状態の寿命が長い。このため、強い還元力を有する有望な材料候補であり[3-6]、これまでに、CO生成の量子収率 (Φ_{CO}) 0.59が報告されている[6]。しかしながら、Re錯体は光触媒反応と競合して光照射による分解反応を起こし得るが、Re錯体の光耐性評価手法は確立されていない。また、CO生成の効率をさらに向上するためには、配位子の設計、および、配位子に導入する置換基の構造がCO₂還元特性に与える影響を明らかにする必要がある。

本研究では、電子の非局在範囲を広げることでRe錯体の反応中間体である1電子還元体を安定化させることを狙い、広い π 共役系を有するbathophenanthroline (btp)を配位子に持つ新規Re錯体[Re(btp)]を合成し[Fig. 2 (i)], CO生成の向上 (Φ_{CO} > 0.6) や光耐性評価を行うこと、また、種々の置換基R (R=H, CH₃, COOH, CN) を有するRe(bpy-R)を合成し[Fig. 2 (ii)], CO₂還元特性に与える置換基効果を明らかにすることを目的とした。

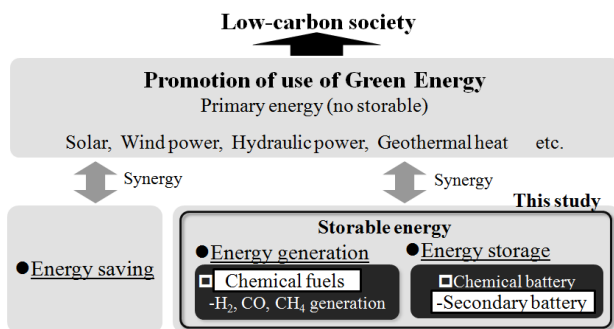


Fig. 1. Strategy for realizing low-carbon society.

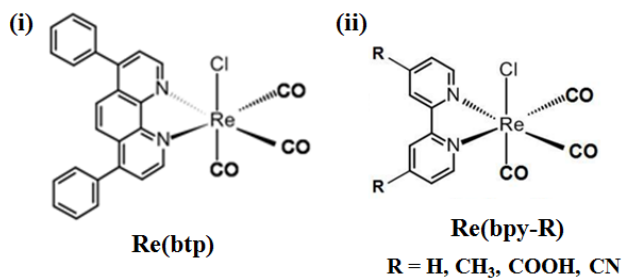


Fig. 2. Chemical structure of Re-based complexes.

1.3. 蓄エネルギー材料;ナトリウムイオン電池用正極材料の課題と目的

Li イオン電池 (LIB) は、二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有するため、現在では小型のモバイル機器用途から大型の分散電源用途まで広範囲に利用されている。しかし、リチウム資源の産地が偏在していることから、資源枯渇や価格高騰が懸念されている。このような状況から、資源量が豊富なナトリウムを用いる Na イオン電池は、現行の市販 LIB の性能(平均放電電圧: 3.7 V, 正極重量当たりの放電容量: 140 mAh/g)と同等以上の性能 (2-4 V, 150-400 mAh/g) の達成が見込めるポスト LIB として期待されている[8]。Na イオン電池用の正極材料として、遷移金属を含有した NaCrO₂ (3.0 V, 120 mAh/g), Na₂Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (2.7 V, 190 mAh/g), Na₃MnPO₄CO₄ (3.0 V, 125 mAh/g) 等のナトリウム含有遷移金属酸化物が報告されている[9-11]。その他にも Co, Ni, V, Mn 等のレアメタル含有酸化物材料の報告もあるが、容量は 100-150 mAh/g 程度のものが大半である。

本研究では、Na イオン電池用正極材料として NaCuO₂ (理論容量 226 mAh/g) を合成し、銅の広い酸化還元電位領域 (Cu²⁺ ~ Cu⁴⁺) を利用することで充放電容量の向上 (>200 mAh/g) を試みるとともに、NaCuO₂ の電池反応機構を考察することによって、Cu 系酸化物の正極材料としてのポテンシャルを明らかにすることを目的とした。Fig. 3 には、NaCuO₂ を正極に用いた場合の充放電反応 (Na イオン挿入/脱離反応) の模式図を示しており、NaCuO₂ は図に示すような層状構造を有しており、Na イオンの挿入・脱離に有利であると考えられる。

2. 実験方法

2.1. Re 錯体による CO₂ 還元特性評価

Re(CO)₅Cl を前駆体に用い、bathophenanthroline (btp), 2,2'-bipyridine (bpy-H), 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (bpy-CH₃), 4,4'-dicarboxy-2,2'-dipyridyl (bpy-COOH), 4,4'-dicyano-2,2'-dipyridyl (bpy-CN) の各々との置換反応により種々の Re

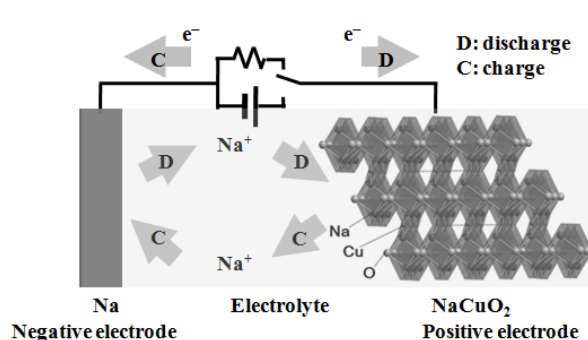


Fig. 3. Charge/discharge reaction for Na-ion secondary battery.

系錯体[Fig. 2 (ii)]を合成し、¹H 核磁気共鳴分光分析、元素分析、質量分析、赤外分光分析により同定した。Re 系錯体による CO₂ 還元特性は、N,N-dimethylformamide (DMF) 溶媒に電子供与剤として triethanolamine (TEOA) を 1:5 の体積比で混合した溶液の中で評価した。内容量 5.0 mL の石英セル内の Re 錯体溶液 (2.0 mL) に CO₂ を 200 mL/min で 2 分間バブリングした後に密閉し、光源として水銀ランプ (波長: 365 nm, 強度: 614 μW/cm²) を照射することにより、CO₂ 還元反応を行った。光照射中、任意の時間でガスクロマトグラフ質量分析にて生成物を同定し、また、吸光度測定にて Re 系錯体の残存量を評価した。

2.2. NaCuO₂ 正極材料の電気化学特性評価

NaCuO₂ は、Na₂O₂ と CuO をモル比 1:2 で混合し、O₂ 雰囲気下 450°C で 10 時間熱処理することにより合成し、粉末 XRD 分析により同定した。充放電特性は、2032 型コインセルを作製し評価した。作用極は、NaCuO₂:カーボン:PVdF=75:15:10 (重量比) となるように混合したスラリー (N-methyl-2-pyrrolidone 溶液) を Al 集電箔へ塗布・乾燥し作製した。対極には金属 Na、電解液には 1 M NaClO₄/propylene carbonate を用いた。電池作製は、Ar 雰囲気下のグローブボックス中 (露点: < -75°C) で行い、充放電試験は、電流密度 0.02 mA/cm² で 25°C の恒温槽中で行った。

3. 実験結果および考察

3.1. 創エネルギー材料の開発;レニウム錯体光触媒を用いた CO₂ 還元による CO 生成特性

3.1.1 Re 系錯体の光耐性評価

光照射 (波長: 365 nm) に伴う Re(btp) の光耐性を調べるために、Re(btp) の π-π* 遷移遷移の最大吸収波長 (290 nm) における吸光度の減衰を調べた。Fig. 4 に光照射下における Re(btp) 溶液の 290 nm における吸光度の時間変化を丸印で、フィッティング関数を実線で示す。光照射により Re(btp) の分解が 1 次

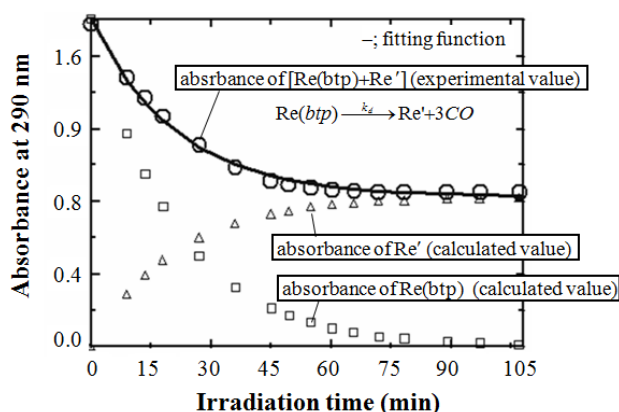


Fig. 4. Absorbance at 290 nm for Re(btp) in DMF-TEOA solution during 365 nm irradiation.

反応により進行し、分解により配位子の CO を脱離し、新たに Re' を生成すると仮定すると、Re(btp) の分解反応式は分解速度定数 k_d を用いて式(1)で表され、290 nm の吸光度の減衰曲線は Re(btp) の減少と Re' の増加の 2 つの要素の和から成る双指数関数 (式(2)) に良好にフィットした (Fig. 4)。



$$\text{Abs.}_t = a \times [\text{A}]_{t=0} \times \exp(-k_d t) + b \times [\text{B}]_{t=\infty} \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (2)$$

ここで、 $[\text{A}]_{t=0}$ は光照射開始時 ($t=0$) における Re(btp) の濃度、 $[\text{B}]_{t=\infty}$ は時間 $t=\infty$ における Re' の濃度、 a および b はそれぞれフィッティング係数を示す。フィッティング処理から、分解速度定数 k_d は $k_d = 7.12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と決定された。

3.1.2 CO₂還元反応による正味の CO 生成量の決定

Re(btp) を触媒として用いて CO₂ の光還元を行ったところ、光照射時間とともに反応セル内の CO 量が増加し、約 2 時間後に飽和した。反応式(1)から、Re(btp) の分解に由来する CO 生成量は式(3)で示される。

$$[\text{CO}]_t = 3 \times [\text{CO}]_{t=\infty} \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (3)$$

ここで、 $[\text{CO}]_t$ は時間 t におけるセル内の CO 量、 $3 \times [\text{CO}]_{t=\infty}$ は Re(btp) の分解により生成した全 CO 量に相当する。全 CO 量は、錯体の分解により生成した CO と CO₂還元により生成した CO 量の合計と考えられ、CO₂還元により生成した正味の CO 量は、実際にセル内に確認された全 CO 量から、式(3)を用いて算出した Re(btp) の分解による CO 生成量を差し引くことで決定できる。CO₂還元による CO 生成量は、式(4)で示される単一指数関数に良好にフィットした。

Table 1. Degradation rate constants for Re(bpy-R) under 365-nm light irradiation.

Re(bpy-R)	$k_d (\text{s}^{-1})$	$\Delta E_{gr} (\text{eV})$ [12]
R = H	5.35×10^{-4}	0.01
R = CH ₃	3.41×10^{-4}	-0.32
R = COOH	3.87×10^{-4}	-0.15

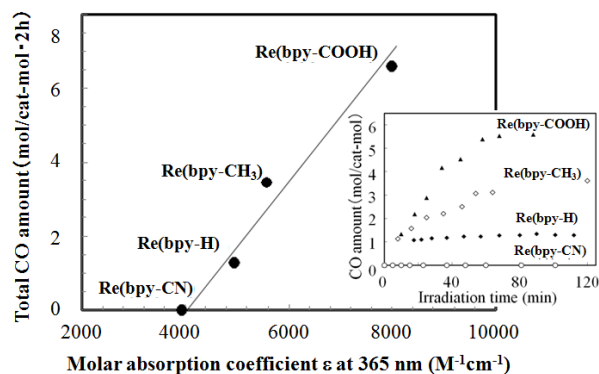


Fig. 5. CO amount vs. molar absorption coefficient (ϵ) at 365-nm plots for each Re complexes. Inset; CO amount vs. irradiation time plots.

$$[\text{CO}_{red}]_t = [\text{CO}_{red}]_{t=\infty} \times \{1 - \exp(-k_{red} t)\} \quad (4)$$

ここで、 $[\text{CO}_{red}]_t$ は時間 t における CO₂還元由来の CO 生成量、 $3 \times [\text{CO}_{red}]_{t=\infty}$ は CO₂還元により生成した全 CO 量に相当する。フィッティング処理から得られた CO₂還元による CO 生成能力 ($[\text{CO}_{red}]_{t=\infty}$) は、 $8.73 \text{ mol/cat-mol} \cdot 2\text{h}$ と決定され、 $\Phi_{CO} = 0.8$ を達成した。光増感部位として btp を配位子に導入することで、CO 生成能力は Re(bpy) の約 7 倍に向上された。この要因として、btp は bpy よりも電子の非局在範囲が広いために、光照射により得られる Re(btp) の 1 電子還元体の安定性が向上し、CO₂還元を駆動する ³MLCT 励起状態が Re(bpy) よりも長寿命化したことが考えられる。

3.1.3 CO₂還元特性に与える置換基効果

Re(bpy-H)、Re(bpy-CH₃)、Re(bpy-COOH) を触媒として用いて CO₂ の光還元を行った結果、反応セル内に CO が生成した。これに対し、Re(bpy-CN) を用いた場合は CO の生成は確認されなかった。前項の 3.1.1 および 3.1.2 項に記載の手法で算出した各々の Re 錯体の分解速度定数と、Geliud ら [12] により報告されている置換基グループの C1s ケミカルシフトの値 (ΔE_{gr}) を Table 1 に示す。 k_d と ΔE_{gr} の値の相関から、 ΔE_{gr} の値が小さい程分解が抑制される傾向がみられた。Re(bpy-R) の bpy に結合した R の種類により bpy 部位の電子状態が変化し、bpy の N 位と Re との結合の強さに影響を与えたと考えられる。本実験条件下では、 ΔE_{gr} の値が大きい程 bpy の N 位と

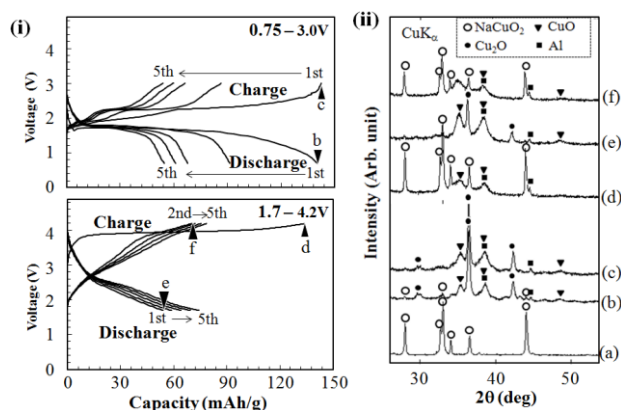


Fig. 6. (i) Charge-discharge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 1.7-4.2 V (top) and discharge-charge curves of that at 0.75-3.0 V (bottom). (ii) XRD patterns of (a) NaCuO₂ powder and (b)-(d) NaCuO₂-containing electrodes at various voltage stages.

Re との結合が 365 nm の光照射により壊裂しやすくなったと示唆される。

次に、365nm におけるモル吸光係数と CO₂還元による正味の CO 生成量の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 inset には、CO 生成量の時間変化を示す。CO 生成量は、光照射波長である 365nm におけるモル吸光係数と線形関係にあり、365nm におけるモル吸光係数が大きいものほど CO 生成能が高いことを見出した。

3.2. 蓄エネルギー材料の開発；Na イオン電池用 NaCuO₂ 正極材料の電気化学特性

3.2.1 NaCuO₂ の充放電特性および結晶構造解析

得られた粉末の XRD パターンは、充放電による Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造結晶を有する NCuO₂ のリファレンスパターン (PDF # 22-1369) に合致した。

Fig. 6 (i) に、Na/NaCuO₂ セルの充放電曲線を示す。Cu^{3+/2+} の価数変化の利用を想定した電圧範囲 (0.75-3.0 V) において放電から開始した場合 [Fig. 6 (i), 上図], 約 1.7 V に電圧平坦部が観察され、初回放電容量は 140 mAh/g であった。これに対し、Cu^{3+/4+} の価数変化を意図した電圧範囲 (1.7-4.2 V) において充電から開始した場合 [Fig. 6 (i), 下図], 初回充電容量 134mAh/g を示し、4.0 V 付近に電圧平坦部が観察された。その後の放電曲線容量は 55 mAh/g と充電容量と比較して大きく減少し、平均作動電圧は約 2.5 V であった。充放電に伴う反応生成物を解析するために、Fig. 6 (i) に示した各充放電後の状態 b-f における NaCuO₂ 電極の XRD 分析結果を行った [Fig. 6 (ii)]. 開回路電圧 (OCV; 2.7 V) から 0.75 V へ放電すると、CuO 相および Cu₂O 相が現れ (b), その後の充電後も XRD パターンに変化が見られなかった (c)。また、放電後の電極の EDS 分

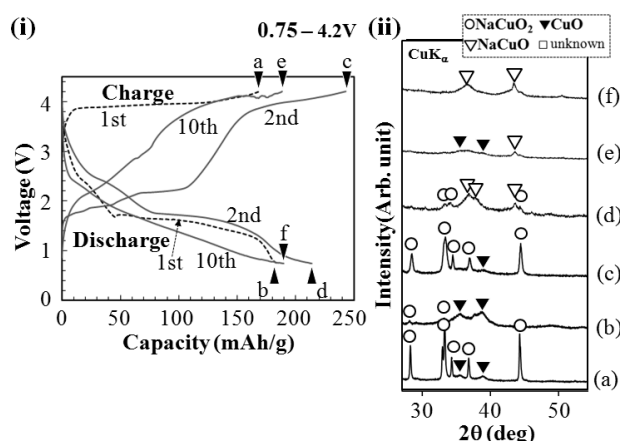
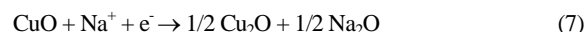
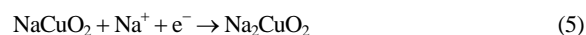


Fig. 7. (i) Charge-discharge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75-4.2 V. (ii) XRD patterns of NaCuO₂-containing electrodes at various voltage stages.

析から、電極表面に Na₂O の析出が確認された。この結果から、放電生成物である Na₂CuO₂ [式(5)] が不安定であることが示唆され、式(6)で示されるように Na₂O と CuO へ分解し [式(6)], さらに、新たに生成した CuO に Na イオンが挿入 [式(7)] されることで、Cu₂O と Na₂O が生成したと考えられる。



一方、OCV から 4.2 V へ充電すると、CuO のパターンが現れた (d)。これは、充電生成物の Cu₂O の分解によると考えられ、Li/LiCuO₂ セルの充電により CuO が生成する反応と類似している [13]。その後の放電過程で NaCuO₂ パターンが消失し (e), さらに、充電後に NaCuO₂ 相が再び出現した (f)。このように、充放電電圧範囲 0.75-3.0 V においては、NaCuO₂ が CuO, Cu₂O, Na₂O へ不可逆的に変化することが、サイクルに伴う容量減少の要因と考えられる。

次に、Cu^{2+/3+/4+} の価数変化の利用を意図した広い電圧範囲 (0.75-4.2 V) における充放電曲線を Fig. 7 (i) に示す。初回放電曲線は、Fig. 6 (i) における 0.75-3.0, 1.7-4.2 V のそれぞれの電圧範囲の放電曲線の和として観察され、10 サイクル後も初回の 185 mAh/g と同程度の 190 mAh/g の放電容量が維持された。しかしながら、2 サイクル目以降は充放電曲線の形状が顕著に変化したことから、NaCuO₂ 特有の電極反応の変化あるいは分解が起こっていることが示唆された。そこで、充放電後の各状態 [Fig. 7 (i) a-f] の NaCuO₂ 電極の XRD 分析を行った [Fig. 7

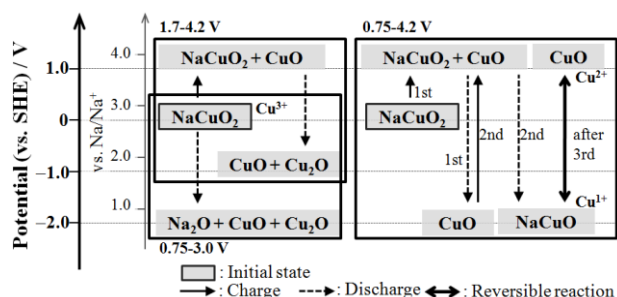


Fig. 8. Schematic illustration of the reaction pathway and new products for NaCuO₂ electrode.

(ii). 初回充放電後には、CuO 相がメイン相として存在し (b), 2 サイクル後には NaCuO 相が新たに生成した (d). その後は、NaCuO 相と CuO 相間での可逆的な構造変化が観察された (d-f). この結果から、0.75-4.2 V の電圧範囲で作動させると、NaCuO₂ は 2 サイクル目の充放電後に NaCuO に変化し、その後、式(8)で示すように NaCuO と CuO 間で可逆的な Na イオンの脱離・挿入反応が進行するために良好な容量維持率を示すことがわかった。



3.2.2 NaCuO₂ の反応機構

3.2.1 項で述べた 3 種類の電圧範囲における NaCuO₂ 電極の反応機構を、Fig. 8 にまとめて示す。0.75-3.0 V または 1.7-4.2 V の電圧範囲においては、充放電サイクルに伴い NaCuO₂ から CuO をメインとする相に不可逆的に変化する。これに対し、0.75-4.2 V の電圧範囲で充放電を行うと、2 サイクル後に NaCuO が生成し、その後、NaCuO と CuO 間で可逆的な充放電を繰り返し良好な容量維持率を示すことがわかった。

以上の結果から、当初意図した充放電反応時の NaCuO₂ の価数変化は Cu^{2+/3+/4+} であるが、実際には、Cu^{1+/2+} 間での酸化還元反応が安定に起こることがわかった。

4. まとめ

太陽エネルギーにより CO₂ を化学燃料へ変換する創エネルギー材料として、CO₂ を CO へ選択的に光還元する Re 系錯体に着目した。広いπ共役系を有する btp を配位子に持つ Re(btp)を用いることで、CO 生成量の向上 (Φ_{CO} = 0.8) に成功するとともに、Re 錯体の光耐性評価法を確立した。また、Re 錯体の分解を抑制するためには、Cl_{1s} ケミカルシフトの値 (ΔE_{gr}) が低い置換基が好ましいことを明らかにした。さらに、Re 系錯体の光吸収特性と CO 生成量が線形関係にあることを明らかにし、CO 生成効率を高めるためには、ΔE_{gr} が低

く、照射波長におけるモル吸光係数が大きい置換基を導入するのが好ましい、という指針を確立した。

化学エネルギーを蓄える二次電池材料については、ポスト LIB として期待されている Na イオン電池の性能改善に取り組んだ。電池性能の向上が期待でき、かつ、レアメタルフリーな正極材料として、広い酸化還元電位領域 (Cu²⁺ ~ Cu⁴⁺) をとり得る Cu を含有した NaCuO₂ に着目した。3 種類の電圧範囲における充放電生成物を XRD 解析により同定し、反応機構を提案した。具体的には、NaCuO₂ は充放電を繰り返すと、NaCuO と CuO の Cu^{1+/2+} 間での可逆的な相変化へと移行することを明らかにし、従来の正極材料の中で最高性能に匹敵する 190 mAh/g の放電容量を達成した。

以上のように、本研究では、創エネルギー材料として CO₂ 還元用 Re 系錯体光触媒の設計指針を確立した。蓄エネルギー材料については、Na イオン電池用新規 NaCuO₂ 正極材料を提案するとともに、その反応機構を解明した。この結果は、低炭素社会に向けて将来的に自然エネルギーと連携するエネルギー材料の基礎技術として、今後の研究開発に貢献できる。今後さらに検討を深めるべき課題は、Re 錯体については、本研究では 365 nm の単一波長で評価したが、将来的には太陽光の利用に向けて、可視領域にも光吸収を有する触媒材料を設計していくことが求められる。光吸収波長は、電子吸引力置換基の導入や、π共役系を拡大することにより長波長化できると推測されるが、利用する光の波長や強度の最適化を図りながら設計していく必要がある。NaCuO₂ については、まずは現行の LIB と同等の電圧 (> 3.0 V) にまで向上することが課題である。これについては、NaCuO₂ の Cu の一部を Fe や Co, Cr 等へ部分置換することで、電圧の向上が期待できると考えている。

参考文献

- [1] 気候変動に関する政府間パネル, IPCC 第 4 次評価報告書 第 1 作業部会報告書技術要約 2007, 気象庁訳 2008 年 3 月 28 日版.
(http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar4/ipcc_ar4_wg1_ts_Jpn.pdf, 2014.12.09 閲覧)
- [2] K. Tanaka, Adv. Inorg. Chem., 43, 1995, pp. 409-435.
- [3] J. Hawecker, Jean M. Lehn, R. Ziessel, Helv. Chim. Acta, 69, 1986, pp. 1990-2012.
- [4] H. Takeda, O. Ishitani, Coord. Chem. Rev., 254, 2010, pp. 346-354.
- [5] Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, J. Am. Chem. Sci., 136, 2014, pp. 6021-6030.
- [6] S. Sato, O. Ishitani, Coord. Chem. Rev., 2014, In Press.

- [7] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, J. Am. Chem. Sci., 130, 2008, pp. 2023-2031.
- [8] NEDO, 二次電池技術開発ロードマップ 2013, 2013 年 8 月.
(<http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>, 2014.12.09 閲覧)
- [9] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochem. Commun., 12, 2010, pp. 355-358.
- [10] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, Nat. Mater., 11, 2012, pp.512-517.
- [11] H. Chen, Q. Hao, O. Zivkovic, G. Hautier, L.S. Du, Y. Tang, Y.Y. Hu, X. Ma, C. P. Grey, G. Ceder, Chem. Mater., 25, 2013, pp. 2777-2786.
- [12] U. Geliud, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, B. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, Physica Scripta, 2, 1970, pp. 70-80.
- [13] Y. Arachi, T. Setsu, T. Ide, K. Hinoshita, Y. Nakata, Solid State Ionics, 225, 2012, pp. 611-614.

投稿論文

<参考論文>

- [1]* Yoko Ono, Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Kaoru Asakura, Hiroto Kitabayashi, and Kazue I. Takahashi, “Electrochemical Properties of NaCuO₂ for Sodium-ion Secondary Batteries”, ECS Transactions, 58 (12), 2014, pp. 33-39.
- [2]* Yoko Ono, Jiro Nakamura, Masahiko Hayashi, Kazue Ichino Takahashi, “Effect of substituent groups in rhenium bipyridine complexes on photocatalytic CO₂ reduction”, American Journal of Applied Chemistry, 2(5), 2014, pp. 74-79.
- [3]* Yoko Ono, Yuhki Yui, Kaoru Asakura, Jiro Nakamura, Masahiko Hayashi, Kazue Ichino Takahashi, “Characterization of electrochemical cycling-induced new products of NaCuO₂ cathode material for sodium secondary batteries”, American Journal of Physical Chemistry, 3(5), 2014, pp. 61-66.

<副論文>

- [1] Yoko Ono, Masayuki Tsuda, Yasuko Y Maruo, and Jiro Nakamura, “Kinetic study on CO₂ photoreduction by Re complexes”, Journal of Physics: Conference Series, 379, 2012, 012037
(http://iopscience.iop.org/1742-6596/379/1/012037/pdf/1742-6596_379_1_012037.pdf).

国際会議

- [1] Yoko Ono, Masayuki Tsuda, Yasuko Y. Maruo, Jiro Nakamura, “Kinetic Study of CO₂ reduction on Re Complexes”,

International Symposium on Materials Science and Innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, Japan, 2011, 11.

- [2] Yoko Ono, Masayuki Tsuda, Yasuko Y. Maruo, Yoh Somemura, “Photocatalytic CO₂ reduction on Re(bpy-R₂)(CO)₃Cl (R = H, CH₃, COOH, CN)”, The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2012), Tokyo, Japan, 2012, 6.
- [3] Yoko Ono, Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Katsuya Hayashi, Kaoru Asakura, Ryuichi Kobayashi, Hiroto Kitabayashi, “Electrochemical properties and structural changes of NaCuO₂ for Sodium Secondary Batteries”, 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, 2013, 10.
- [4]* Yoko Ono, Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Kaoru Asakura, Hiroto Kitabayashi, Kazue I. Takahashi, “Structural Analysis of NaCuO₂ Cathode at Various Charged/Discharged Stages”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (65th Annual ISE Meeting), Lausanne, Switzerland, 2014, 9.

国内会議

- [1] 小野 陽子, 津田 昌幸, 丸尾 容子, 中村 二郎, “Bathophenanthroline を配位子に持つ Re 錯体による二酸化炭素還元特性評価”, 日本化学会第 5 回関東支部大会 (東京農工大学, 2012 年 8 月)
- [2] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, 染村庸, 中村二郎, “レニウムバトフェナントロリン錯体光触媒を用いた二酸化炭素の光還元特性評価”, 2012 年電気情報通信学会総合大会 (岡山大学, 2012 年 3 月)
- [3] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, 染村庸, “レニウムビビリジン錯体を用いた二酸化炭素還元反応に及ぼす置換基効果”, 日本化学会第 92 春季年会 (慶應義塾大学, 2012 年 3 月)
- [4]* 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, “異なる置換基を有するレニウムビビリジン錯体を用いた二酸化炭素の光還元特性評価”, 第 31 回固体・表面光化学討論会 (大阪大学, 2012 年 11 月)
- [5] 小野陽子, 由井悠基, 蓑輪浩伸, 林政彦, 林克也, 小林隆一, “Na-Cu 系酸化物材料を用いたナトリウム二次電池の充放電特性”, 第 53 回電池討論会 (ヒルトン福岡シーホーク, 2012 年 11 月)
- [6] 小野陽子, 由井悠基, エリ セテイアワテイ, 蓑輪浩伸, 林政彦, 林克也, 小林隆一, “ナトリウム二次電池用酸化物材料の電極特性”, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (CPM) (阿蘇ファームランド, 2013 年 1 月)

[7] 小野陽子, 由井悠基, 林政彦, 朝倉薫, 林克也, 小林隆一, 北林博人, “Na イオン挿入脱離に伴う NaCuO_2 の構造変化と充放電特性”, 第 54 回電池討論会 (大阪国際会議場, 2013 年 10 月)

[8]* 小野陽子, 由井悠基, 林政彦, 朝倉薫, 北林博人, 高橋和枝, “ナトリウム二次電池用 NaCuO_2 正極材料の充放電時の結晶構造変化”, 電気化学会第 81 回大会 (関西大学, 2014 年 3 月)

*; 金沢大学所属の成果

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

遷移金属化合物を用いた創エネルギー・蓄エネルギー材料の開発

2. 論文提出者 (1) 所 属 電子情報科学 専攻

(2) 氏 名 ^{ふり} ^{がな} ^{おの} ^{ようこ}
小野 陽子

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

平成 27 年 1 月 28 日に第 1 回学位論文審査会、同日に口頭発表、同日第 2 回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果以下の通り判定した。なお、口頭発表における質疑を最終試験に代えるものとした。

化学エネルギー生成技術として、光エネルギーにより二酸化炭素（ CO_2 ）を一酸化炭素（ CO ）へ還元するレニウム錯体系光触媒を検討した。従来のビピリジンよりも広い π 共役系を有するバトフェナントロリンを光増感剤として配位子に持つレニウムバトフェナントロリン錯体を新規に合成し、既存のレニウムビピリジン錯体の 7 倍の CO 生成効率を得た。さらに、種々の置換基有する錯体を合成し、 CO_2 還元特性に与える影響を検討することで、 CO 生成能が高い Re 錯体の設計指針を確立した。

二次電技術（蓄エネ技術）については、ポストリチウムイオン電池として、リチウムに比べて資源量が多く産地偏在の懸念がないナトリウム（ Na ）を用いる Na イオン電池に着目し、 Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造を有するレアメタルフリーの酸化物正極材料として、 NaCuO_2 を合成し、10 サイクル充放電後も 190 mAh/g の可逆容量が得られること見出した。また、電極の結晶構造変化の解析から NaCuO_2 の電極反応機構を解明し、今後の材料設計指針を得た。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士（工 学）